BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

ORTHO-AMIDO-

SOWIE DES

META-NITRO- UND META-AMIDO-

CHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

J. T. KAMNER jun.

aus PIATRA (NIAMTZ) RUMÄNIEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0019

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

ORTHO-AMIDO-

SOWIE DES

META-NITRO- UND META-AMIDO-

CHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

J. T. KAMNER jun.

aus PIATRA (NIAMTZ) RUMÄNIEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINEN THEUERN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

In den letzten Jahren sind im hiesigen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus vielfache Untersuchungen über das Chinolin und dessen Derivate vorgenommen worden, welche sehr interessante Resultate für das Gebiet der speculativen Chemie ergeben haben.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus unternahm ich mit Freuden die Fortsetzung der Arbeit des Herrn Kramer „Ueber die Nitro- und Amido-Verbindungen des Chinolins“, und über die von mir dabei erhaltenen Resultate erlaube ich mir in Folgendem zu berichten.

Königs[1]) erhielt beim Nitriren des Chinolins nur das o-Nitrochinolin, und La Coste stellte mittelst der Skraup'schen Synthese das p-Nitrochinolin[2]) und das m-Dinitrochinolin[3]) aus den entsprechenden Nitro-Anilinen dar.

Claus und Kramer verfuhren bei der Nitrirung des Chinolins auf dieselbe Weise wie Königs und machten dabei die Erfahrung,[4]) dass das o-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt dieser Reaction ist, sondern dass je nach Umständen neben diesen noch andere Nitro-Derivate entstehen.

Durch eingehende Studien und Versuche, die Kramer in diesem Sinne gemacht hat, erhielt er neben dem o-Nitrochinolin von Königs noch ein zweites Mononitro-Derivat und zwei Dinitro-Derivate, die er als α- und β Dinitrochinolin bezeichnet hat.

Herr Professor Claus stellte mir zur Aufgabe, zunächst das Reductionsprodukt des o-Nitrochinolins auf dessen eventuell verschiedenes Verhalten gegenüber chemischen Agentien zu studiren, sowie auch den von Kramer beobachteten neuen Mononitro-Körper zu untersuchen, und zugleich den molecularen Bau desselben festzustellen. Der Reihenfolge wegen werde ich zunächst über das Verhalten des Reductions-Derivates des o-Nitrochinolins

[1]) Berl. Ber. XII. 443.

[2]) Berl. Ber. XVI. 669.

[3]) Berl. Ber. XV. 569.

[4]) Berl. Ber. XVIII. 1243; vergl. auch Kramer's Dissert. Freiburg 1885, p. 7.

berichten, indem ich die nähere Beschreibung des neuen Mononitro-Derivates, welches beim Nitriren des Chinolins neben o-Nitrochinolin und den Dinitrochinolinen entsteht, nachher eingehender erörtern werde.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen musste ich mir eine grössere Menge von Ortho-Nitrochinolin darstellen, um zugleich auch eine genügende Menge von der bisher noch unbekannten isomeren Mononitro-Verbindung zu erhalten. Ich benutzte dazu das hellgelbe synthetische Chinolin, das ich aus der Merk'schen chemischen Fabrik bezog, denn nach den von Claus und Kramer gemachten Erfahrungen erweist sich das aus Steinkohlentheer stammende Chinolin als unverwendbar, indem es einerseits keine reinen Produkte gewinnen lässt und ausserdem bei der Nitrirung das Mononitrochinolin nicht liefert.

Ich verfuhr genau nach der von Kramer angegebenen Methode, indem ich 20 gr. Chinolin in 20 gr. reiner conc. Salpetersäure auflöste, diese Auflösung allmälig unter immerwährendem Abkühlen in ein Gemisch von 90 gr. conc. rauchender Salpetersäure und 130 gr. reiner conc. Schwefelsäure in einem Kolben eintrug. Nachdem 12—16 Stunden lang bei 80° C. auf dem Wasserbade erhitzt worden war, d. h. so lange, bis eine mit Natronlauge versetzte Probe keinen Chinolingeruch mehr wahrnehmen liess, wurde die Reactionsflüssigkeit mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser (unter Abkühlung wegen der starken Wärme-Entwickelung) verdünnt und mit einer Lösung von 170 gr. Natriumhydroxyd in 600 gr. Wasser vorsichtig (unter gleichzeitigem Abkühlen) versetzt.

Anfangs scheidet sich ein gelblich weisser, körniger Niederschlag und später bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge ein flockiger Körper aus, der sich jedoch in der noch sauer reagirenden Flüssigkeit wieder zu lösen

scheint. Der körnige Niederschlag wird durch Filtration getrennt und das saure Filtrat mit Natronlauge weiter versetzt, wobei ein weisser, voluminöser Niederschlag entsteht, der anfangs in der sauren Flüssigkeit sich löst, bei weiterem Zusatz von Natronlauge aber und bei einer gewissen Concentration ungelöst bleibt. Fügt man hierauf einen Ueberschuss von Alkali zu und erwärmt während einer Stunde auf dem Wasserbad, so schmilzt der ganze Niederschlag, indem sich ein beträchtlicher Theil am Boden des Kolbens absetzt, während ein anderer Theil in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Substanz zu einer gelben körnigen festen Masse, die mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und darauf in Alkohol unter Erwärmen gelöst wird. In 24 Stunden scheiden sich am Boden der Krystallisationsschale schöne weisse nadelförmige Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, getrocknet, den constanten Schmelzpunkt 88 — 89° C. (uncorr.) zeigen. Dieses ist das zu meinen weiteren Untersuchungen angewandte o-Nitrochinolin.

Der aus der noch sauren Lösung zuerst entstandene körnige Niederschlag (der zunächst noch sauer reagirt) wird mit Wasser bis zur neutralen Reaction gut ausgewaschen; nachher wird das Waschwasser mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wobei sofort ein atlasglänzender weisser Niederschlag entsteht. Dieser aus Alkohol einigemal umkrystallisirt, bildet schöne weisse nadelförmige Krystalle, die an der Luft schnell verwittern: Sie zeigen den constanten Schmelzpunkt 71—72° C. (uncorr.).

Es ist dieses das neue unbekannte Mononitrochinolin, welches das Ausgangsmaterial meiner Untersuchungen über diesen Körper bildet.

o-Amidochinolin.

Zunächst stellte ich aus dem o-Nitrochinolin das o-Amidochinolin dar; hierbei verfuhr ich nach der von Königs[1]) angegebenen Methode, indem ich eine Lösung von 10 gr. o-Nitrochinolin in 70—80 gr. conc. Salzsäure allmälig in ein Reductionsgemisch von 22 gr. Zinn, gelöst in conc. Salzsäure, eintrug. Sofort entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag des Zinndoppelsalzes, der nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad sich löst. Nachdem die klare, nun rothe Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt ist, destillirt man mit Wasserdämpfen, wobei eine milchigweisse, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit übergeht. Im Kühler schon erstarrt ein Theil des übergegangenen Oels zu schönen weissen deutlichen Krystallen.

Aus dem übergegangenen Destillat scheiden sich nach mehreren Stunden bei starker Abkühlung feine gelblichweisse Blättchen aus, während aus der kalten Flüssigkeit auch noch ein Theil des gelösten o-Amidochinolins erhalten werden kann, wenn man mit Aether ausschüttelt.

Der erhaltene Körper zeigt den constanten Schmelzpunkt von 66—67° C. uncorr.[2])

Salzsaures o-Amidochinolin.

I. $C_9H_6N.NH_2.2HCl$.

Das o-Amidochinolin löst sich in verdünnter Salzsäure unter orange-rother Färbung, welche beim Ein-

[1]) Berl. Ber. XII. 450.

[2]) Kramer, Inaug.-Dissert. Freiburg 1885 p. 23.
Nach Königs 71—74° C. vergl. Berl. Ber. XII. 451.

dampfen einen dunkleren Farbenton annimmt. Es scheiden sich hierbei nadelförmige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gelblich-weisse Prismen bilden.

Sie schmelzen, indem sie allmälig dunkelroth werden, bei 214—215° C. (uncorr.) In Wasser sind sie leicht und mit orange-rother Farbe löslich; in Alkohol sind sie in der Kälte nicht, beim Erhitzen schwer löslich.

Chlorbestimmung.

0,2004 gr. entwässerte Substanz ergaben:
0,2672 gr. AgCl, oder 0,0661 gr. Cl = 32,98%.

Berechnet:	Gefunden:
32,71%	32,98% Cl.

Die Formel des entwässerten Salzes ist also:

$C_9 H_6 N.NH_2 . 2HCl$.

Krystallwasserbestimmung.

0,113 gr. Substanz bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet ergaben einen Verlust von 0,0158 gr. = 13,98%.

Diese gefundenen 13,98% H_2O entsprechen 2 Mol. Wasser, denn für die Formel:

$C_9 H_6 N. NH_2 . 2HCl + 2H_2O$

berechnen sich:	Gefunden:
14,22%	13,98%.

II. $C_9 H_6 N. NH_2 . HCl$.

Um ein salzsaures Salz von dieser Formel zu erhalten, wurde eine gewogene Menge des obigen Salzes mit der berechneten Menge o-Amidochinolin (1 : 1 Mol.) in wenig Wasser mittelst Erwärmen zusammen gelöst; aus der rothen Lösung krystallisirten Krusten aus, die aus mikroskopisch kleinen Prismen zusammengesetzt sind und bei 203° C. (uncorr.) schmelzen.

Letztere zwischen Filtrirpapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

Chlorbestimmung.

0,035 gr. entwässerte Substanz lieferten:
0,0287 gr. AgCl = 0,0068 gr. Cl = 19,42 %.

Berechnet für die Formel:
$C_9 H_6 N. NH_2. HCl$ = 20,22 %.

Krystallwasserbestimmung.

0,0545 gr. Substanz ergaben beim Trocknen auf 110° C. bis zum const. Gew. einen Verlust von 0,0195 gr. = 35,78 %.

Da für die Formeln:	Berechnet:
$C_9 H_6 N. NH_2 HCl + 3 H_2O$	23,07 %
$C_9 H_6 N. NH_2 HCl + 4 H_2O$	37,5 %,

so ergibt der Befund von 35,78 % H_2O einen Gehalt an Krystallwasser, der zwischen den mit 3 und 4 Mol. steht.

Schwefelsaures o-Amidochinolin.

o-Amidochinolin wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure bei schwachem Erhitzen mit rother Farbe gelöst; aus der Lösung krystallisiren weisse, schwach gelbe prismenartige Krystalle aus, die getrocknet bei 203° C. (uncorr.) schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser.

Schwefelsäurebestimmung.

0,074 gr. entwässerte Substanz ergaben:
0,0967 gr. $BaSO_4$, entsprechend 13,06 % S.

Für die Formel:	Berechnet:	Gefunden:
$C_9 H_6 N. NH_2. H_2SO_4$	13,15 %	13,06 %.

Platindoppelsalz des salzsauren o-Amidochinolins.

Das Platindoppelsalz erhält man leicht, wenn man zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem o-Amidochinolin wässeriges Platinchlorid zusetzt; es entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der an der Luft bald eine gelbgrüne Farbe annimmt und beim Trocknen schmutziggrün wird.

Um der mit dieser Farbenveränderung verbundenen Zersetzung vorzubeugen, fällt man das Platindoppelsalz aus einer mit etwas Salzsäure angesäuerten ätherischen Lösung der Base mittelst Platinchloridlösung aus. Es entsteht derselbe gelbe Niederschlag; nachdem der Aether abdekantirt, wird der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen. Beim Trocknen behält derselbe seine ursprüngliche gelbe Farbe, ohne sich zu verändern, während jedoch das Filtrat eine schwärzliche, tintenartige Färbung annimmt.

Platinbestimmung.

I.

Bei 108° C. getrocknete Substanz 0,2325 gr. ergaben, geglüht bis zum constanten Gewicht:

0,066 Pt = 28,38 %.

Man hat nach der Existenz der 2 oben beschriebenen salzsauren Salze auch 2 Platindoppelsalze zu erwarten:

I. $(C_9H_6N.NH_2.HCl)_2PtCl_4$
II. $C_9H_6N.NH_2(HCl)_2PtCl_4$.

Es berechnen sich für I. 28,528 % Pt.
für II. 35,615 % Pt.

Da 28,38 % Pt gefunden wurden, so entspricht das Doppelsalz der Formel I.

II.

Bei einer zweiten Bestimmung erhielt ich aus 0,2652 gr. Substanz 0,0752 gr. Pt = 28,355 %.

Diesen Analysen zu Folge entspricht das Doppelsalz der Formel:

$$(C_9 H_6 N. NH_2. HCl)_2 PtCl_4,$$

also nicht dem oben beschriebenen salzsauren Salz mit 2 Mol. Salzsäure, sondern einem basischen salzsauren Salz, in welchem nur 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Base kommt.

Krystallwasserbestimmung.

Beim vorsichtigen Trocknen der Substanz auf 108 ° C. ergaben 0,02350 gr. Substanz 0,0133 gr. Verlust = 4,83 %.

Berechnet:	Gefunden:
4,89 %	4,83 %

entsprechend der Formel:

$$(C_9 H_6 N. NH_2. HCl)_2. PtCl_4 + 2 H_2O.$$

Ein Platindoppelsalz, das nach der zweiten Formel zusammengesetzt ist, also:

$$C_9 H_6 N. NH_2. (HCl)_2. PtCl_4$$

konnte ich trotz mehrerer Versuche, deren Beschreibung ich zunächst folgen lasse, nicht erhalten.

I. Versuch.

Zunächst fügte ich zu einer Lösung von o-Amidochinolin sehr wenig conc. Salzsäure; hierbei schieden sich gelbliche prismatische Krystalle von salzsaurem o-Amidochinolin aus, die sich leicht in wenig Wasser mit rother Farbe lösen. Bei Zusatz von Platinchlorid entstand ein amorpher, citronengelber Niederschlag, der mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure bei Luftabschluss getrocknet wurde: Die citronengelbe Farbe ist beständig.

Platinbestimmung.

Von dem bei 108° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz ergaben nach dem Glühen:

0,2485 gr. Substanz 0,0707 gr. Pt = 28,45 %.

Krystallwasserbestimmung.

0,2606 gr. Substanz, auf 108° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben:

0,0121 gr. Verlust an Wasser = 4,87 %.

Es berechnet sich für die Formel:

$(C_9H_6N.NH_2.HCl)_2\ PtCl_4 + 2H_2O$ = 4,89 %

Gefunden = 4,87 %.

II. Versuch.

Auch ein dritter Versuch führte nicht zum gewünschten Resultat. Ich fügte zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem o-Amidochinolin Platinchlorid, wobei wieder ein gelber Niederschlag ausfiel.

Platinbestimmung.

0,0935 gr. entwässerte Substanz geglüht bis zum const. Gewicht ergaben:

0,0265 gr. Pt = 28,34 %.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0,0976 gr. Substanz lieferten beim Erhitzen auf 108° C. bis zum const. Gewicht 0,0041 gr. Verlust = 4,20 %.

Berechnet auf 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
4,89 %	4,20 %.

Also wieder dasselbe Doppelsalz.

III. Versuch.

Durch Versetzen einer Lösung der Base in überschüssiger conc. Salzsäure mit Platinchloridlösung erhielt ich einen orange-gelben krystallinischen Niederschlag, der sich anfangs in der stark sauren Lösung löste, bei einer gewissen Concentration jedoch ausfiel.

Die Analyse dieses Niederschlages lieferte folgende Resultate:

Platinbestimmung.

0,1065 gr. entwässerte Substanz, geglüht bis zum const. Gewicht, hinterliessen: 0,0302 gr. Pt = 28,35 %.

Berechnet:	Gefunden:
28,528 %	28,35 %.

Krystallwasserbestimmung.

0,1117 gr. Substanz, auf 108° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben:

0,0052 gr. Verlust = 4,65 %.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
4,89 %	4,65 %.

somit entsprechend der Formel:

$$(C_9H_6N.NH_2HCl)_2\,PtCl_4 + 2H_2O.$$

Additionsprodukt von o-Amidochinolin mit Benzylchlorid.

I. Versuch.

(Mit 1 Mol. Benzylchlorid.)

Fügt man zu einer conc. Lösung der Base in Aether die berechnete Menge (1 : 1 Mol.) Benzylchlorid und lässt das Ganze einige Tage in einem gut verschlossenen Gefäss stehen, so scheiden sich sehr wenige rothbraune nadelförmige Krystalle aus.

Da jedoch auf diese Weise die Ausbeute eine sehr geringe ist, versuchte ich die Reaction zu beschleunigen durch gelindes Erwärmen, indem ich die beiden Körper in ätherischer Lösung bei einer Temperatur von 40—50° C. aufeinander einwirken liess. Hierbei erhielt ich eine bessere Ausbeute, indem sich nach mehreren Tagen Krystalle gebildet hatten, welche von der anhaftenden

Flüssigkeit getrennt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet wurden. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als röthlich-gelbe, durchscheinende, prismatische Nadeln: Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208° C. (uncorr.).

Da jedoch diese Darstellungsweise viel zu unpractisch und zeitraubend ist und ausserdem nur kleine Ausbeuten liefert, so machte ich den Versuch, die Base mit der berechneten Menge Benzylchlorid ohne Lösungsmittel im eingeschlossenen Rohr im Wasserbad auf 50—70° C. zu erhitzen; diese Methode bewährte sich als praktischer, denn schon bei 40° C. löst sich alles o-Amidochinolin im Benzylchlorid zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, und diese erstarrt, nachdem sie auf 50—70° C. erhitzt ist, nach dem Erkalten zu einer roth-braunen Krystallmasse.

Zur Reinigung wäscht man die Krystalle mit Aether gut aus, um unveränderte Base zu entfernen, und krystallisirt sie dann aus Alkohol um, wobei sich nadelförmige, rothe Krystalle bilden vom constanten Schmelzpunkt 205° C. (uncorr.), deren Farbe bei 195° C. dunkler wird.

Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Chlorbestimmung.

0,1450 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz gaben:
0,105 gr. AgCl = 17,86% Cl.

Es berechnen sich für die Formeln:

a) $C_9H_6N.NH_2.C_6H_5CH_2Cl$ = 13,92%
b) $C_9H_6N.NH_2(C_6H_5CH_2Cl)_2$ = 17,88%.

Der Befund von 17,86% Cl entspricht somit der zweiten Formel, nach der 1 Mol. Base mit 2 Mol. Benzylchlorid in Bindung getreten ist.

II. Versuch.

(Mit 2 Mol. Benzylchlorid.)

Auch in diesem Fall bin ich nach der oben angegebenen Methode verfahren. Sowohl im unverschlossenen

Gefäss, wie im zugeschmolzenen Rohr erhielt ich dasselbe Additionsprodukt, jedoch war die Ausbeute im letzteren Fall eine bedeutend bessere.

Es wurde (1 Mol.) o-Amidochinolin mit (2 Mol.) der berechneten Menge Benzylchlorid in ein dickwandiges, trockenes Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbad auf 50—70° C. erhitzt. Nach dreistündigem Erhitzen setzten sich in der erkaltenden Reactionsmasse röthlich braune Krystalle ab, und nach weiterem Erhitzen und Stehenlassen fand ich am nächsten Tag den ganzen Röhreninhalt zu einer Krystallmasse erstarrt, zwischen der eine rothe, syrupöse Flüssigkeit eingeschlossen war. Letztere wurde, wie schon oben erwähnt, durch Auswaschen der Krystalle mit Aether entfernt. Durch Umkrystallisiren der Krystallmasse aus Alkohol erhielt ich rothbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 205—206° C. (uncorr.), die bei 195° C. dunkler werden.

Sie sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether nicht löslich.

Chlorbestimmung.

0,1250 gr. Substanz bei 110° C. getrocknet ergaben:

0,087 gr. AgCl = 17,20% Cl,

entsprechend somit der obigen Formel:

$$C_9 H_6 N . NH_2 . (C_6 H_5 CH_2 Cl)_2.$$

Oxydation des o-Amidochinolin-Dibenzylchlorids mit Kaliumpermanganat.

Wie vielfache Versuche, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, beweisen, verhalten sich die Halogenalkyl-Additionsprodukte des Chinolins, Phenylacrydins etc., also wohl dieser ganzen Reihe, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali anders, wie die einfachen Basen selbst.

Während die letzteren nämlich so oxydirt werden, dass der Pyridinkern bestehen bleibt und also Pyridincarbonsäure entsteht, wird bei den Additionsprodukten im Gegentheil der Pyridinkern bei der Oxydation in Angriff genommen, so dass substituirte Orthoamidobenzoësäuren gebildet werden.

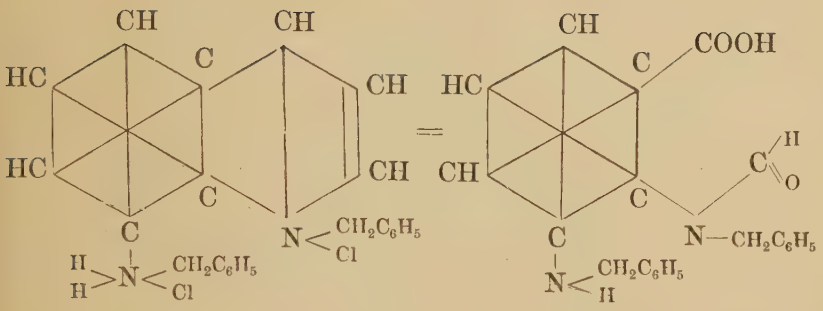
So hat auch später Nicolaysen[1]) bei der Oxydation von Phenylacridinmethylchlorid eine substituirte Amidobenzoësäure erhalten unter Sprengung des Pyridinkerns.

Hingegen entsteht bei der Oxydation von Phenylacridin,[2]) o-Nitrochinolin,[3]) α Dinitrochinolin,[4]) β Dinitrochinolin[5]) nur Pyridincarbonsäure.

Es war desshalb von grossem Interesse, das Verhalten meines Additionsproduktes gegen Oxydationsmittel zu studiren. Und da von den 2 addirten Molekülen Benzylchlorid jedenfalls das Eine an das Stickstoffatom des Pyridinkernes angelagert sein muss, so war vorauszusehen, dass bei der Oxydation eine substituirte Diamidobenzoësäure entstehen wird, entsprechend dem Schema:

---

[1]) Nicolaysen, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885. p. 29.
[2]) Daselbst p. 27.
[3]) Kramer, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885, p. 21.
[4]) Daselbst p. 34.
[5]) Daselbst p. 43.



Leider konnte ich diese Frage wegen der geringen Ausbeute der entstandenen Säure nicht endgiltig entscheiden, wie folgende Versuche beweisen.

Ich nahm zur Oxydation von 4 gr. Substanz die berechnete Menge (5,3 gr.) Kaliumpermanganat, entsprechend 5 Atomen Sauerstoff. Die Substanz wurde in 200 gr. Wasser gelöst und zu dieser Lösung allmälig unter immerwährendem Rühren und schwachem Erhitzen die Lösung des Kaliumpermanganats in 250 gr. Wasser gegeben. Die Reaction ging Anfangs glatt vor sich unter sofortigem Entfärben der Chamaeleonlösung; nach vollständigem Zusatz der letzteren wurde noch 2 Stunden erwärmt und nach Absetzen des entstandenen Manganhyperoxydes filtrirt und der Braunstein-Niederschlag noch einigemal mit heissem Wasser behandelt. Das weingelbe Filtrat wurde auf circa 30 c. c. eingedampft und einige Zeit der Ruhe überlassen; jedoch schieden sich hierbei keine Krystalle aus.

Nachdem die Flüssigkeit weiter verdampft war, blieb ein geringer krystallinischer Rückstand, zu welchem wenig Schwefelsäure hinzugefügt wurde; hierbei trat Kohlensäure-Entwickelung ein.

Ich versuchte mit Aether zu extrahiren, was jedoch nicht gelang, da wahrscheinlich durch die Schwefelsäure ein in Aether unlösliches Salz der Di-Benzylamido-Benzoësäure entstanden war.

Auch ein zweiter Versuch führte nicht zum gewünschten Ziele: Anstatt der Schwefelsäure wandte ich bei diesem zur Neutralisation des alkalischen Produktes Essigsäure in geringem Ueberschuss an und schüttelte das essigsaure Salz mit Aether aus.

Nachdem der Aether abgedunstet war, schieden sich wenige röthlich-gelbe, schmierige Krystallwarzen aus.

Der in Aether ungelöst gebliebene Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Essigsäure bis zur sauren Reaction angesäuert und mit einer Lösung von salpetersaurem Blei versetzt; hierbei entstand sofort ein grau-weisser Niederschlag, der filtrirt, gut ausgewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das vom abgeschiedenen Schwefelblei getrennte Filtrat wurde eingedampft und der Krystallisation überlassen. Jedoch auch hier konnte ich nur sehr wenige nadelförmige braunrothe Krystalle erhalten, die der kleinen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnten.

Bei einem weiteren Oxydationsversuche wandte ich auf 5 gr. Additionsprodukt die für 5 Sauerstoff-Atome berechnete Menge Kaliumpermanganat an. Die Reaction verlief entsprechend dem bereits geschilderten; hierbei trat auch der an Geranium erinnernde charakteristische Geruch ein, welcher immer bei der Oxydation ähnlicher Stickstoffverbindungen auftritt. Das erhaltene weingelbe Filtrat wurde auf 100 c. c. eingedampft, mit Salzsäure vorsichtig versetzt, wobei wiederum Aufbrausen eintrat und der graue flockige Niederschlag in stark saurer Lösung sich löste.

Zu einem anderen Theil des weingelben Filtrates fügte ich verdünnte Säure und krystallisirte den entstandenen Niederschlag aus Alkohol um. Auch hierbei erhielt ich nur braune schmierige Massen.

Aus dem Filtrat erhielt ich nach Eindampfen und Auskrystallisirenlassen einige krystallinische Blättchen, die sich als ein Gemisch von organischer und anorgani-

scher Substanz zeigten. Ein Theil derselben sublimirte, erlitt jedoch theilweise Verkohlung; fügte ich zu einem anderen Theile conc. Salzsäure, so sublimirten nach vorsichtigem Trocknen theilweise plattenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 220° C. (uncorr.), die in wässeriger Lösung Lackmuspapier rötheten und einen ausgeprägten, an Benzoësäure erinnernden Geruch besassen.

Auch ein vierter Versuch führte zu keinem besseren Resultat. Es wurden wie früher 5 gr. Additionsprodukt mit Kaliumpermanganat-Lösung oxydirt und das erhaltene weingelbe Filtrat eingedampft, die alkalisch reagirende Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig neutralisirt, auf 100 c. c. eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Der hierbei entstandene flockige Niederschlag wurde abfiltrirt, das etwas saure Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Essigsäure angesäuert, ohne dass jedoch dadurch eine merkliche Ausscheidung erfolgt wäre.

Der entstandene Niederschlag wurde wie früher in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft; auch hier hinterblieb nur eine harzähnliche, gelbe, schmierige Masse, welche ich auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt. Aus diesem Rückstande konnte ich jedoch keine Krystalle durch Sublimation erhalten.

Aus dem braunen Filtrat konnte ich auch durch Ausschütteln mit Aether nicht den gewünschten Körper erhalten.

Wie die Versuche ergeben, ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die neue Di-Benzylamido-Benzoësäure zu isoliren, offenbar deshalb nicht, weil ich mit zu kleinen Mengen gearbeitet habe: Da ich keine grösseren Ausbeuten erhalten konnte, so schloss ich diese Versuche, welche jedoch im hiesigen Laboratorium weiter fortgesetzt werden, vorläufig ab und studirte das Verhalten des o-Amidochinolins gegen Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Einwirkung von Salzsäure auf o-Amidochinolin im geschlossenen Rohr.

W. Claus[1]) fand, dass die Amid-Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen durch die Hydroxyl-Gruppe ersetzt werden kann, wenn man die Amido-Verbindungen mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr stark erhitzt. Zu derselben Zeit, als ich meine Versuche anstellte, hatte Hess[2]) nach der gleichen Methode das Phenyloxyacridin aus dem Phenylamidoacridin erhalten.

Ich stellte aus dem o-Amidochinolin das o-Oxychinolin dar, indem ich die mit conc. Salzsäure im Rohr eingeschmolzene Base auf 200° C. $3^1/_2$ Stunden lang erhitzte; nach vollständigem Abkühlen hatten sich an der Wandung kleine dunkle Krystalle ausgeschieden, während die Flüssigkeit rothbraun gefärbt war.

Ein kleiner Theil der Flüssigkeit, mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, setzte kleine Krystalle ab, welche sich unter dem Mikroskop als feine längliche weisse Nadeln erwiesen. Ich fügte desshalb zu der ganzen rothbraunen Flüssigkeit aus dem Glasrohr Natronlauge im Ueberschuss hinzu und leitete Kohlensäure ein. Nach 4 Stunden hatte sich am Boden des Gefässes ein brauner Niederschlag abgesetzt, der abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop zeigte er sich aus hellen, prismatischen Nadeln zusammengesetzt, die einen ausgesprochenen phenolartigen Geruch besitzen.

Um die Krystalle rein zu erhalten, versuchte ich dieselben aus Alkohol umzukrystallisiren, wobei ein Theil des braunen Niederschlages als schwarzer Rückstand ungelöst blieb. Aus der abfiltrirten alkoholischen Lösung erhielt ich nach längerer Zeit nur einige wenige noch

[1]) O. Fischer, Berl. Ber. XVII. 203.
[2]) Berl. Ber. XVIII. 389.

gefärbte Krystalle, welche ich aus einer ätherischen Lösung wieder erhielt. Diese besassen zunächst den Schmelzpunkt 61° C. (uncorr.). Ich versuchte sie schliesslich durch Sublimation rein zu gewinnen, und zu meiner grössten Befriedigung fand ich, dass sie zu schönen weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70° C.[1]) (uncorr.) sublimirten. Skraup[2]) giebt den Schmelzpunkt zu 75° C. an.

Die wässerige Lösung meines Präparates zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid die für das o-Oxychinolin charakteristische intensiv grüne Farbe und die Krystalle haben einen ausgesprochenen safranartigen, an Phenol erinnernden Geruch.

Diese Thatsachen beweisen die vollkommene Ueberführung des o-Amidochinolins in o-Oxychinolin, indem die Amido-Gruppe als Ammoniak ausgetreten ist und dafür die Hydroxyl-Gruppe eintritt neben Bildung von Chlorammonium.

---

[1]) Beilstein: Lehrb. der organ. Chemie p. 2011.

[2]) Berl. Ber. XV p. 893.

Meta-Nitrochinolin. [1])

Diesen neuen, bis jetzt noch nicht bekannten Körper hatte ich, wie schon im Eingange dieser Arbeit erwähnt, beim Versetzen des durch Nitriren entstandenen Reactionsproduktes mit Natronlauge neben dem körnigen Niederschlag von α-Dinitrochinolin als salpetersaures Salz erhalten und vom letzteren getrennt, indem ich das Gemisch mit viel Wasser auswusch.

Im Waschwasser befindet sich das salpetersaure Salz gelöst, das, wie weiter unten gezeigt wird, auch durch Lösen der freien Base in wenig verdünnter Salpetersäure und Auskrystallisiren dargestellt werden kann. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die Krystallwasser enthalten; bei 75—80° C. schmelzen die Krystalle im Krystallwasser und nach Verdampfen des letzteren wird die Masse wieder fest; das entwässerte Salz beginnt bei 135° C. zu erweichen und ist bei 175° C. (uncorr.) vollständig geschmolzen.

Durch Versetzen des, wie oben beschrieben, erhaltenen Waschwassers, resp. dieser Lösung von salpetersaurem Salz, mit Natronlauge entsteht sofort ein weisser, voluminöser, filzartiger Niederschlag, der aus feinen langen Nadeln zusammengesetzt ist; dieser wurde durch Filtration getrennt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die hierbei erhaltenen nadelförmigen

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1246.

Krystalle verwittern an der Luft unter Abgabe von Krystallwasser. Sie schmelzen bei 72° C. (uncorr.), sind in kochendem Wasser sowie in kaltem Alkohol schwer löslich, dagegen sehr leicht löslich in heissem Alkohol, aus dem sie in äusserst feinen, glänzenden, langen, farblosen Nadeln auskrystallisiren; beim Abfiltriren und Trocknen zwischen Filtrirpapier pressen sie sich zu einem papierartigen Filz zusammen.

Verbrennung.

0,2192 gr. Substanz ergaben:
0,4980 gr. CO_2 und 0,0735 gr. H_2O, oder
0,1358 gr. C und 0,00816 gr. H.
entsprechend:
61,95% Kohlenstoff und
3,72% Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung.

0,2307 gr. Substanz gaben:
34,2 c. c. Stickstoff, gemessen bei der Temperatur 11,5° C. und dem Barometerstand 733,5 mm, oder
0,335 gr. N = 15,38% N.

Für die Formel: $C_9H_6(NO_2)N$

	Berechnet:	Gefunden:
C =	62,07%	61,95%
H =	3,45%	3,72%
N =	16,09%	15,38%.

Salzsaures Meta-Nitrochinolin.

Es ist bekannt, dass das salzsaure Salz des o-Nitrochinolin's wie das des p-Nitrochinolin's direkt aus wässeriger Salzsäure nicht erhalten werden kann, sondern dass diese Salze nur durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas

in eine ätherische Lösung der Basen gebildet werden, wobei das salzsaure Salz ausfällt, das jedoch nach Zusatz von Wasser sich sofort wieder zersetzt, indem die Base ausgeschieden wird.

Ich stellte ebenso das Salz des m-Nitrochinolins durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von m-Nitrochinolin in Aether dar; es entstand sofort ein weisser, aus mikroskopisch kleinen, nadelförmigen Krystallen zusammengesetzter Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löst, ohne sich zu zersetzen. Hiedurch unterscheidet sich dieses Salz von den oben beschriebenen Salzen, welche in Wasser nicht unzersetzt löslich sind.[1]) Das salzsaure m-Nitrochinolin schmilzt bei 217° C. unter Zersetzung.

Chlorbestimmung.

0,2027 gr. Substanz ergaben:
0,035 gr. AgCl = 17,27% Cl.

Für die Formel: $C_9 H_6 (NO_2) N.HCl$

Berechnet:	Gefunden:
17,33%	17,27% Cl.

Das Salz enthält kein Krystallwasser; da 0,2188 gr. Substanz, bei 110° C. bis zum const. Gewicht getrocknet, einen Verlust von 0,0028 gr. = 1,28% ergaben, und da für 1 Mol. Krystallwasser 7,86% verlangt werden, so konnte das nur mechanisch anhaftendes Wasser gewesen sein.

Auch bei einem Versuch, in welchem die Base direkt mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde, erhielt ich dasselbe Salz, indem sich dieselben mikroskopisch kleinen prismatischen Kr˛stalle vom Schmelzpunkt 217° C. (uncorr.) bildeten.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII. p. 1245; vergl. Freiburg. Inaug.-Dissert. Kramer, 1885, p. 14.

Schwefelsaures M.-Nitrochinolin.

Das schwefelsaure Salz wurde dargestellt durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Auskrystallisiren. Es bildet weisse, prismatische Krystalle, die aus Wasser umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 153° C. (uncorr.) besitzen.

Analyse:

0,2535 gr. entwässerte Substanz lieferten:
0,2165 gr. $BaSO_4$ = 0,0297 gr. S = 11,71%.

Berechnet für die Formel: $C_9 H_6 (NO_2) N. H_2SO_4$ = 11,59%.

Platindoppelsalz des salzsauren M-Nitrochinolin.

Dieses wurde erhalten durch Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung von m-Nitrochinolin mit Platinchlorid: Es scheidet sich als hellgelber, aus mikroskopisch kleinen Blättchen zusammengesetzter Niederschlag aus, der beim Trocknen unter der Luftpumpe eine orange-rothe Farbe annimmt.

Platinbestimmung.

0,3025 gr. Substanz, bis zum const. Gewicht geglüht, ergaben:

0,0782 gr. Pt = 25,85%.

Es berechnen sich für die Formel:

$(C_9 H_6 (NO_2) N. HCl)_2 PtCl_4$ = 25,93% Pt.
Gefunden = 25,85% Pt.

Krystallwasser enthält das Platindoppelsalz nicht, da 0,1380 gr. Substanz beim Trocknen auf 108° C. keinen Verlust ergaben.

Einwirkung von Halogenalkylen auf M-Nitrochinolin.

2 gr. m-Nitrochinolin wurden mit 2 gr. Benzylchlorid, etwas mehr als die für 1 Mol. theoretisch berechnete Menge, in eine trockene Röhre eingeschmolzen und im Wasserbad auf 50° C. erhitzt. Nach einiger Zeit löste sich die Base zu einer gelben Flüssigkeit auf, worauf ich, da ich keine weitere Einwirkung bemerkte, die Hitze steigerte; bei 80° C. färbte sich die vorher gelbe Flüssigkeit roth und an den Glaswänden fingen einige Krystalle an sich auszuscheiden. Die Röhre wurde dann noch 3 Tage lang auf 80° C. erhitzt und hierauf die rothbraune Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen. Letztere wurden mit Aether gut ausgewaschen, welcher beim Abdunsten 0,80 gr. unveränderte Base neben einem Gemisch von Farbstoff und Schmiere hinterliess.

Die in Alkohol gelösten Krystalle des Additionsproduktes krystallisiren aus dem dunkelrothen Filtrat (unter der Luftpumpe) als krustenartige Krystalle aus und erweisen sich unter dem Mikroskop als gelblich-weisse Nadeln, die beim Trocknen undurchsichtig und schmutzig gelb werden. Löste ich dieselben in Alkohol und entfärbte sie mit Thierkohle, so ergaben dieselben krustenartige Krystalle von etwas hellerem Aussehen, die bei 144—145° C. (uncorr.) schmelzen.

Die erste aus der Röhre von den abgeschiedenen Krystallen getrennte Mutterlauge verwandelte sich nach einiger Zeit in eine braune Schmiere.

Die weiteren Untersuchungen konnte ich mit diesem Additionsprodukt nicht unternehmen, da die Ausbeute stets sehr gering war. Es ist jedoch von grosser theoretischer Wichtigkeit, dass das m-Nitrochinolin und das von La Coste[1]) synthetisch dargestellte p-Nitrochinolin solche Additionsprodukte liefern, während das o-Nitrochinolin nicht addirt.[2]) Wir können hieraus schliessen, dass die zwei ersten Körper basischerer Natur sind, während das o-Nitrochinolin nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt. Dieses Verhalten hängt entschieden nur von der Stellung der Nitro-Gruppe zum Stickstoff des Pyridinkerns ab.

Verhalten des M-Nitrochinolins beim Nitriren.

M-Nitrochinolin wurde in conc. Salpetersäure gelöst und mit der 20fachen Menge conc. Schwefelsäure und ebenso viel rauchender Salpetersäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde Wasser hinzugefügt und mit Natronlauge versetzt. So lange die Flüssigkeit sauer reagirte, blieb sie vollständig klar; beim Eintreten der alkalischen Reaction jedoch entstand sofort ein weisser Niederschlag. Letzterer wurde durch Filtriren von der röthlichen, stark alkalischen Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es zeigte sich hierbei, dass derselbe nur unverändert gebliebenes m-Nitrochinolin[3]) vom Schmelzpunkt

---

[1]) Berl. Ber. XVI. 669.

[2]) Claus u. Kramer: Berl. Ber. XVIII. p. 1245.

[3]) Offenbar war aus der noch schwach sauren Lösung das salpetersaure Salz des m-Nitrochinolin's nicht ausgefallen, weil die Lösung zu verdünnt war.

71—72° C. (uncorr.) war, welches keine weitere Nitro-Gruppe aufgenommen hatte.

Ich liess mich durch diesen Umstand nicht abhalten, einen zweiten Versuch zu machen, in welchem ich eine energischere Einwirkung des Nitrirungsmittels eintreten liess.

In diesem Versuch wurden 3 gr. m-Nitrochinolin mit 50 gr. rauchender Salpetersäure, 50 gr. rauchender Schwefelsäure und 15 gr. kryst. Schwefelsäure 5 Stunden lang, d. h. bis keine salpetrigsaure Dämpfe mehr sichtbar waren, am Rückflusskühler erhitzt. Es sei hierbei bemerkt, dass beim Eingiessen der Schwefelsäure in die klare Lösung von m-Nitrochinolin in rauch. Salpetersäure die ganze Mischung eine Trübung erlitt.

Nach beendeter Reaction und vollständigem Erkalten wurde die nun klare Lösung mit Wasser verdünnt, wobei eine schwache Trübung eintrat. Versetzte ich vorsichtig mit Natronlauge, so entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte dabei feine weisse Nadeln, die bei 180° C.[1]) (uncorr.) schmelzen. Dieser Körper ist also mit dem α-Dinitrochinolin[2]) von Claus und Kramer identisch, wie auch sein Verhalten des Weiteren erkennen liess.

Oxydation des M-Nitrochinolins:

Pyridindicarbonsäure.

Bei der Oxydation des m-Nitrochinolins hoffte ich zu besseren Resultaten zu gelangen, als ich sie bei der Oxydation des o-Amidochinolinadditionsproduktes erhielt.

Auch hier wird es von der Stellung der Nitro-

[1]) Berl. Ber. XVIII. p. 1246.

[2]) Vergl. Inaug.-Dissert. Kramer, Freiburg 1885, p. 32.

Gruppe abhängen, welches Endprodukt erhalten wird; denn befindet sich die Nitro-Gruppe im Benzolkern, so muss eine Pyridindicarbonsäure [1]) resultiren.

Ich suspendirte die fein zerriebene Base in einer grossen Porzellanschale mit ziemlich viel Wasser und setzte allmälig unter immerwährendem Umrühren und gelindem Erhitzen auf 60° C. die Kaliumpermanganat-Lösung zu.

Der ganze Verlauf der Oxydation ging sehr leicht und gut vor sich; nach vollständigem Zusatz der berechneten Menge Kaliumpermanganat-Lösung erhitzte ich noch 2 Stunden hindurch auf etwas höhere Temperatur und liess, nachdem die Flüssigkeit entfärbt und alles Kaliumpermanganat zu Braunstein reducirt war, längere Zeit stehen. Nachdem die Flüssigkeit abdekantirt und der Braunstein mehrmals mit Wasser ausgekocht war, neutralisirte ich sie genau mit Salpetersäure und dampfte ein.

Die vorher neutrale Flüssigkeit wurde bei stärkerer Concentration wieder alkalisch, weshalb sie während des Eindampfens noch einigemal neutralisirt wurde. Zuletzt, als die Flüssigkeit ziemlich concentrirt war, verdünnte ich mit wenig Wasser und setzte so lange Bleinitrat-Lösung zu, bis kein Niederschlag mehr entstand.

Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und gut ausgewaschen war, wurde er in Wasser suspendirt und so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis sich das ganze Blei als Schwefelblei ausgeschieden hatte. Nach dem Filtriren wurde das gelbe Filtrat eingedampft und wiederholt vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt.

Aus der ziemlich concentrirten Lösung schieden sich nach einigen Tagen rothe, warzenförmige, feste Krystalle aus, die in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, ein weisses, schwach gelbes Filtrat lieferten, aus welchem

---

1) Inaug.-Dissert. Kramer, Freiburg 1885, p. 20.

weisse gelbliche Krystallgruppen anschossen. Sie fangen bei 190° C. an braun zu werden, bei 200° C. tritt Kohlensäure-Entwickelung ein und schmelzen vollständig bei 230° C. (uncorr.) als Pyridinmonocarbonsäure (Nicotinsäure).

Sie sind identisch mit der von Kramer[1]) erhaltene Pyridindicarbonsäure, die er durch Oxydation des o-Nitrochinolins erhielt.

Reduction des M-Nitrochinolins:

Meta-Amidochinolin.

I. Versuch.

Zur Reduction des m-Nitrochinolins, resp. dessen Ueberführung in m-Amidochinolin verfuhr ich in derselben Art und Weise, wie ich es bei der Reduction des o-Nitrochinolins angegeben habe:

Ich trug in die salzsaure Lösung der Base Zinnchlorürlösung allmälig ein, wodurch die anfangs gelbe, salzsaure Lösung orange-gelb wurde. Beim Erkalten schied sich das Doppelsalz aus, welches sich nach Erhitzen auf dem Wasserbade wieder löste. Zu dieser Lösung wurde nach vollständigem Erkalten Natronlauge hinzugefügt.

Aus einem Theil dieser mit Natronlauge versetzten Flüssigkeit versuchte ich durch Destillation mit Wasserdämpfen die Base zu gewinnen: jedoch ohne Erfolg, da wohl anfangs einige schwach milchig gefärbte Tropfen, nachher aber nur klares Wasser überdestillirte; das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, wobei letzterer jedoch nichts aufnahm, da er nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterliess.

---

[1]) Freiburg. Inaug.-Dissertation, 1885, p. 21.

Da hieraus erwiesen war, dass die Base mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, versetzte ich die wässerige alkalische Flüssigkeit im Kolben direkt mit Aether und erhielt beim Abdunsten desselben einige warzenförmige Krystallaggregate, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, die eine graue Farbe besassen.

Auch der Versuch, die direkt mit Natronlauge versetzte Flüssigkeit mit Aether auszuziehen, ergab gleichfalls nur sehr geringe Menge dieser Krystallwarzen, die in Alkohol und Aether löslich sind. Aus Aether umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 105—106° C. (uncorr.).

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhielt ich gelblichweisse prismatische Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 110° C. (uncorr.).

Sie sublimiren ziemlich schwer zu weissen, schwach gelben Nadeln, die auch wieder bei 110° C. (uncorr.) schmelzen. Jedoch diese Methode erwies sich wegen der zu geringen Ausbeute als unverwendbar.

II. Versuch.

Bei diesem Versuch wurde die Reduction gleichfalls mit Zinnchlorür vorgenommen; dieselbe ging sehr glatt von Statten, nur war die Trennung des Produktes mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Nachdem die Base, wie früher, mit Zinnchlorür-Lösung versetzt war, wurde die rothe, stark saure Flüssigkeit ziemlich eingedampft, mit viel Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Zinns als Zinnsulfür eingeleitet. Der abfiltrirte Niederschlag wurde ausgewaschen und das orange-gelbe Filtrat, welches die reducirte Base als salzsaures Salz in Lösung enthält, auf circa 100 c. c. eingedampft. Dabei schied sich etwas Schwefel ab, und nachdem dieser durch Filtration ent-

fernt war, habe hie die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wobei die anfangs orange-gelb gefärbte Flüssigkeit röthlicher und bei alkalischer Reaction hellgelb wurde.

Nun wurde mit Aether aufgenommen: Die getrennte ätherische Lösung hinterliess beim Eindunsten eine grauweisse, warzenförmige krystallinische Masse, die aus mikroskopisch kleinen weissen Nadeln zusammengesetzt ist, und bei 110° C. (uncorr.) schmilzt.

Aber auch in diesem Fall, ebenso wie bei dem zuerst erwähnten Versuch, war die Ausbeute sehr gering, so dass ich mich veranlasst sah, die Versuche weiter fortzusetzen, da die Möglichkeit, ein passendes Lösungsmittel für die Base zu finden, nicht ausgeschlossen war.

Auch die Reduction, welche ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in alkoholischer Ammoniaklösung der Base versuchte, führte zu keinem besseren Resultat.

III. Versuch.

Die wieder durch Reduction mit Zinnchlorür dargestellte Base versuchte ich, nach der Fällung mit Natronlauge in Chloroform zu lösen, und fand zu meiner grössten Zufriedenheit, dass sich letzteres ziemlich stark gelb färbte, so dass ich nach dem Abdestilliren desselben beim vollständigen Eindunsten des Rückstandes schmutzig gelbweisse Nadeln erhielt, die, aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, beinahe weisse, schwach gelblich gefärbte, ziemlich grosse Prismen vom Schmelzpunkt 109—110° C. (uncorr.) bildeten.

Dieses M-Amidochinolin ist in Aether schwer, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, während es sich in heissem Wasser, in Alkohol und in Chloroform sehr leicht löst.

Von verdünnter Salzsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen.

Verbrennung.

0,3725 gr. Substanz ergaben:
1,019 gr. CO_2 und 0,189 gr. H_2O, oder
0,278 gr. C und 0,021 gr. H,
entsprechend:
74,63 % Kohlenstoff und
5,63 % Wasserstoff.

Stickstoffbestimung

0,3092 gr. Substanz ergaben bei 20° C. und 737,5 mm B: 53,7 c. c. N = 18,96 % N.

Für die Formel: $C_9H_6N.NH_2$

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 75,00 %	74,63 %
H	= 5,55 %	5,63 %
N	= 19,22 %	18,96 %

Einwirkung von Halogenalkylen auf M-Amidochinolin.

Da es mir, wie erwähnt, nicht gelungen war, die Oxydationsprodukte des o-Amidochinolindibenzylchlorids in genügender Menge zu erhalten, um den Nachweis führen zu können, dass der Pyridinkern dabei zerstört wird, versuchte ich diese Reaction bei den Derivaten des m-Amidochinolins zu studiren.

Zu diesem Zweck liess ich Benzylchlorid auf diese

Base theils im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur, theils unter Einwirkung von Hitze im Wasserbade einwirken. Jedoch fast immer erhielt ich grössere oder kleinere Mengen einer ziegelroth gefärbten Schmiere, aus der sich keine Krystalle ausschieden.

Ich versuchte deshalb eine Trennung des Additionsproduktes von der Schmiere mittelst Chloroform, in dem sich jedoch beide Körper lösten. Kochte ich diese Lösung mit dem gleichen Volum Wasser am aufrechtstehenden Kühler einige Zeit lang, so war zwar ein Theil der Schmiere in Wasser gelöst, aber beim Eindampfen des Chloroforms blieb das Additionsprodukt dennoch als verharzte Masse zurück.

Der Versuch, die ursprüngliche Chloroformlösung direkt zur Trockene einzudampfen, zeigte sich etwas vortheilhafter, denn es entstand eine rothe schmierige Masse von einem theilweise krystallinischen Habitus. Nachdem dieselbe mit Aether behandelt war, um etwaige ungebundene Base zu entfernen, löste sie sich beim Kochen mit Wasser vollkommen auf und aus der heiss über Glaswolle filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten mikroskopisch feine haarförmige Krystalle aus; dieselben bildeten getrocknet ein papierartiges Gewebe vom Schmelzpunkt 200° C. (uncorr.), die schon bei 195° C. anfingen weich zu werden.

Aus der Mutterlauge erhielt ich beim Eindampfen und Abkühlen nur Schmiere, aus der sich keine Krystalle mehr ausschieden, denn diese Schmiere in Chloroform gelöst und getrocknet ergab stets nur eine rothe harzige Masse, die beim Kochen mit Wasser und Abkühlen keine Krystalle mehr lieferte.

Jene obenerwähnten Krystalle sind von keiner bestimmten Zusammensetzung, denn bei verschiedenen Darstellungen erhielt ich Krystalle, die äusserlich ganz gleich erschienen, jedoch verschiedene Schmelzpunkte, zwischen 200 und 208° C. schwankend, zeigten. Krystalle

von einem constanten Schmelzpunkt konnte ich, trotz vielfachen Umkrystallisirens, absolut nicht erhalten.

Eine Chlorbestimmung konnte ich weder durch directes Fällen mittelst Silbersalpeter, noch nach dem Zerstören der Substanz mit Salpetersäure ausführen: Im ersteren Fall schieden sich stets Schmieren aus, die die Analysen beeinflussten, im anderen Fall konnten auch keine näheren Resultate erreicht werden.

Ich nahm deshalb zur Darstellung des Platindoppelsalzes und zur Analyse dieser Verbindung meine Zuflucht, die ich auf folgende Art und Weise ausführte:

Das Additionsprodukt in wässeriger Lösung wurde mit Platinchlorid fractionirt gefällt; die drei dabei erhaltenen Niederschläge hatten dieselben physikalischen Eigenschaften, waren amorph und besassen zinnoberrothe Farbe.

Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. Fraction.

0,0265 gr. bei 105° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht:

0,0055 gr. Pt = 20,75 %.

II. Fraction.

0,050 gr. Substanz, geglüht bis zum constanten Gewicht, ergaben:

0,0124 gr. Pt = 24,80 %.

III. Fraction.

0,147 gr. Substanz, geglüht bis zum constanten Gewicht, ergaben:

0,035 gr. Pt = 23,80 %.

Es berechnen sich für die Formel:

$$C_9 H_6 N. NH_2 (C_7 H_7 Cl)_2 PtCl_4$$
$$= 26{,}79\,\%.$$

Einwirkung von Salzsäure auf M-Amidochinolin im geschlossenen Rohr:

M-Oxychinolin.

1 gr. m-Amidochinolin wurde mit 20 c. c. concentrirter Salzsäure in einem dickwandigen Glasrohr auf 180° C. (bei höherer Temperatur explodirten alle Röhren) 3 Stunden lang erhitzt, wobei die vorher rothe Lösung kaffeebraun gefärbt wurde. Auf Zusatz von Natronlauge fiel, sobald die Lösung schwach alkalisch wurde, ein gelber Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge sich wieder löste, wodurch die Flüssigkeit schmutzig dunkelgrün und trüb wurde. Nach mehrstündigem Einleiten von Kohlensäure schied sich nach einiger Zeit ein grauschwarzer Niederschlag am Boden der Gefässes aus, der abfiltrirt und getrocknet wurde.

Beim Sublimiren dieses Niederschlages bildeten sich nadelförmige gelbe Krystalle, die bei 224° C. (uncorr.) schmelzen und schon bei 200° C. eine braune Färbung annahmen.

Diese Krystalle von m-Oxychinolin sind allen ihren Eigenschaften nach identisch mit dem sogenannten β-Oxychinolin,[1]) welches von Riemerschmied aus der β-Sulfosäure des Chinolins dargestellt worden ist.

[1]) Berl. Ber. XVI. p. 721.

Salzsaures M-Amidochinolin.

$C_9 H_8 N_2 (H Cl)_2$.

Beim Eindampfen einer Lösung von m-Amidochinolin in verdünnter Salzsäure schieden sich aus der roth gefärbten Lösung gelbe, glänzende, ziemlich grosse Prismen aus, die beim Erhitzen allmälig dunkelbraun wurden und bei 245—246° C. (uncorr.) schmolzen.

Krystallwasser enthalten dieselben nicht, denn:

0,1625 gr. lufttrockene Substanz ergab beim Erhitzen auf 110° C. einen Verlust von 0,0011 gr. Wasser, entsprechend 0,68%; da aber für 1 Mol. Krystallwasser 7,66% verlangt werden, so ergiebt sich, dass das salzsaure m-Amidochinolin ohne Krystallwasser krystallisirt.

Chlorbestimmung.

0,1610 gr. Substanz lieferten:
0,2092 gr. AgCl, oder 0,0517 gr. Cl = 32,11% Cl.

Für die Formel: $C_9 H_8 N_2 (HCl)_2$

Berechnet:	Gefunden:
32,71%	32,11%.

Platindoppelsalz des M-Amidochinolins.

$(C_9 H_8 N_2 HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O$.

Eine stark mit viel conc. Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung von m Amidochinolin gab beim Versetzen mit Platinchloridlösung sofort einen zinnoberrothen krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und unter Luftabschluss getrocknet wurde.

Krystallwasserbestimmung.

0,1125 gr. Substanz, bei 108° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben:

0,0053 gr. Verlust = 4,71% H_2O;

dieses entspricht 2 Molekülen Krystallwasser, denn:

Berechnet:	Gefunden:
4,89%	4,71%.

Platinbestimmung.

0,1070 gr. Substanz, bis zum constanten Gewicht geglüht, lieferten:

0,0304 gr. Pt = 28,41%.

Es führen diese Zahlen zu der Formel:

$(C_9 H_8 N_2 HCl)_2 PtCl_4$.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
28,528%	28,41%.

Auch für das Meta-Amidochinolin haben wir gefunden, dass dasselbe, obwohl es leicht ein salzsaures Salz mit 2 Mol. Salzsäurs bildet, für die Bildung eines Platindoppelsalzes als zweiwerthige Base nicht zu funktioniren vermag — alle unsere Versuche, ein Salz von der Zusammensetzung:

$C_9 H_8 N_2 . 2 HCl . . PtCl_4$

darzustellen, sind auch hier, wie bei dem Ortho-Amidochinolin, ohne Erfolg geblieben.

Von den Nitroderivaten des Chinolins[1]) sind bis heute bekannt:

I. p-Nitrochinolin, von La Coste[2]) synthetisch dargestellt,
II. m-Dinitrochinolin, gleichfalls von La Coste[3]) synthetisch erhalten,
III. o-Nitrochinolin, welches von Königs[4]) direkt aus dem Chinolin durch Nitrirung und auf dem Wege der Synthese von La Coste[5]) erhalten wurde und
IV. die von Kramer[6]) dargestellten α- und β-Dinitrochinoline, erhalten durch Nitrirung des Chinolins.

Nach den eingehenderen Studien, welche ich über das neue, zuerst von Kramer beobachtete m-Nitrochinolin gemacht habe, hat sich ergeben, dass das m-Nitrochinolin, ebenso wie das von La Coste synthetisch dargestellte p-Nitrochinolin, im Gegensatz zum o-Nitrochinolin, Halogenalkyladditionsprodukte liefert, womit nachgewiesen ist, dass die beiden ersteren grössere basische Eigenschaften als die Orthoverbindung besitzen.

Die Salze des m-Nitrochinolins sind beständig und leicht zu erhalten; in Wasser ist das salzsaure Salz unzersetzt löslich, im Gegensatz zu dem des o-Nitro-

---

[1]) Berl. Ber. XVIII.
[2]) Berl. Ber. XVI. 669.
[3]) Berl. Ber. XV. 561.
[4]) Berl. Ber. XII. 448.
[5]) Berl. Ber. XVI. 669.
[6]) Berl. Ber. XVIII. 1246.

chinolins, welches sofort unter Abscheidung des o-Nitrochinolins dissociirt.[1])

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verhält sich das m-Nitrochinolin entsprechend dem o- und p-Nitrochinolin, indem als Oxydationsprodukt Pyridindicarbonsäure erhalten wird und somit, da der Pyridinkern nicht angegriffen wird, die Existenz der Nitro-Gruppe im Benzolring nachgewiesen ist.

Bei der Reduction des m-Nitrochinolins wird als Reductionsprodukt das m-Amidochinolin erhalten, welches einen stark basischen Charakter besitzt, und dessen Salze ebenso wie die des o-Amidochinolins beständig sind. Das Meta- sowie auch das Ortho-Amidochinolin bilden direct nur eine Reihe von Salzen, und nur auf Umwegen ist es mir gelungen, ein salzsaures Salz zu erhalten, welches auf 1 Mol. Base 1 Mol. Säure enthält. Dieser Umstand dürfte darauf zurückzuführen sein, dass beide Stickstoffe zu gleicher Zeit addirend wirken.

Ganz entgegengesetzt dagegen liegt der Fall bei den Platindoppelsalzen des Ortho- und Meta-Amidochinolins, denn bei den Versuchen aus verdünnter oder conc. Salzsäure im Ueberschuss, sowie auch aus den salzsauren Salzen mit 2 Mol. Säure selbst Platindoppelsalze zu erhalten, die nach der Formel: $C_9 H_8 N_2 (HCl)_2 PtCl_4$ zusammengesetzt sind, erhielt ich nur das nämliche Doppelsalz, das einen Mindergehalt von 1 Mol. Salzsäure besitzt; denn wie die Analysen ergaben, besitzt dieser Körper die Zusammensetzung $(C_9 H_8 N_2 HCl)_2 PtCl_4$.

Mit den Halogenalkyladditionsprodukten des o-Amidochinolins steht es ebenso wie mit dem salzsauren Salz desselben, denn wir erhielten immer nur Additionsprodukte derselben Art, in welchen 2 Mol. Halogenalkyl auf 1 Mol. Base kommen. Trotz mehrfacher Versuche konnte ich nicht Körper von anderer Constitution erhalten;

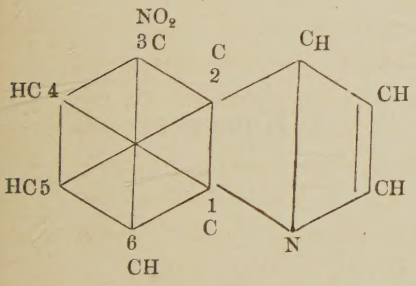
---

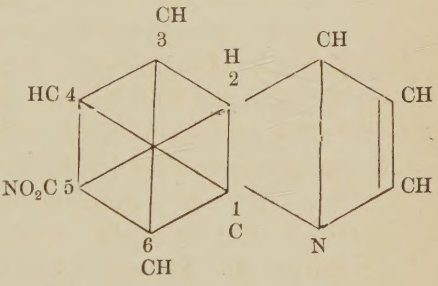
[1]) Siehe oben p. 41.

wendet man Halogenalkyl im Verhältniss von 1 : 1 an, so bleibt ein Ueberschuss von unveränderter Base in der Reactionsmasse; in allen Fällen jedoch entstanden rothe Schmieren und Farbstoffe, wie schon Glyckherr[1]) und Treupel[2]) bei den Additionsprodukten des einfachen Chinolins bemerkt hatten.

Von m-Nitro- und m-Amidochinolin konnten die Additionsprodukte nicht näher bestimmt werden wegen ihrer zu grossen Neigung zu verschmieren, die die Darstellung eines reinen Präparates unmöglich machte.

Was die molekulare Constitution des m-Nitro- resp. m-Amidochinolins anbetrifft, so ergibt sich klar aus den schon vorher näher erörterten Versuchen und deren Ergebnissen, dass die Nitro- resp. Amido-Gruppe im Benzolkern steht und also, da die o- und p-Verbindungen damit nicht identisch sind, in Meta-Stellung zum Pyridinstickstoffatom stehen muss. Nun sind aber solcher Meta-Stellungen zwei verschiedene, in den folgenden Schemata als 3 und 5 bezeichnet, vorhanden.





Welche von diesen beiden Stellungen für unser Metanitrochinolin anzunehmen ist, ist vorderhand auf Grund seines Verhaltens nicht zu entscheiden und muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

[2]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1881.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1886.

J. T. Kamner.